

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-086135

(43)Date of publication of application : 31.03.2005

(51)Int.Cl.

H01L 21/331
H01L 21/205
H01L 29/737

(21)Application number : 2003-319427

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 11.09.2003

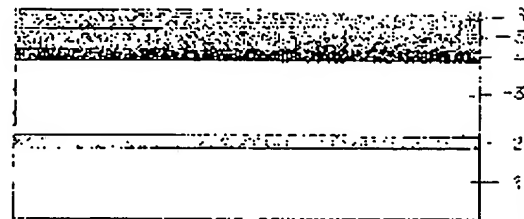
(72)Inventor : SATO MICHIO
WATANABE NORIYUKI

(54) EPITAXIAL WAFER FOR HETERO BIPOLAR TRANSISTOR AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epitaxial wafer for a hetero bipolar transistor, in which the activation rate of carbon added to a base layer as a p-type impurity is high.

SOLUTION: In an epitaxial wafer for a heterobipolar transistor, including a collector layer 3, a base layer 4, and an emitter layer 5 on a semi insulating InP substrate 1, hydrogen atoms contained into the base layer 4 are consumed and the activation rate of carbon impurity is improved by using an organic phosphorous compound, such as trimethylphosphate as the raw material for epitaxial growth of all or a part of the emitter layer 5.



1 42004 1 0 P 0 0 0
2 1 1 2 0 0 0 0 0
3 1 0 0 0 0 0 0 0 0
4 1 0 0 0 0 0 0 0 0
5 1 0 0 0 0 0 0 0 0
6 1 0 0 0 0 0 0 0 0
7 1 0 0 0 0 0 0 0 0

BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-86135

(P2005-86135A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/331

H 0 1 L 29/72

H

5 F 0 0 3

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

5 F 0 4 5

H 0 1 L 29/737

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-319427 (P2003-319427)
 (22) 出願日 平成15年9月11日 (2003. 9. 11)

(71) 出願人 000004226
 日本電信電話株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目3番1号
 (74) 代理人 100075753
 弁理士 和泉 良彦
 (74) 代理人 100081341
 弁理士 小林 茂
 (72) 発明者 佐藤 理夫
 東京都千代田区大手町二丁目3番1号
 日本電信電話株式会
 社内
 (72) 発明者 渡邊 則之
 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
 エヌ・ティ・ティ・
 アドバンステクノロジー株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハおよびその製造方法

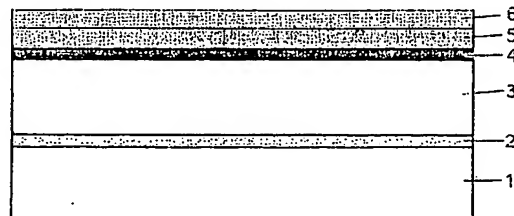
(57) 【要約】

【課題】 ベース層へ p 型不純物として添加した炭素の活性化率の高いヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 半絶縁性 InP 基板 1 上にコレクタ層 3、ベース層 4、エミッタ層 5 を含むヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハにおいて、エミッタ層 5 のすべてまたは一部のエピタキシャル成長の原料として、トリメチルリン等の有機リン化合物を用いることにより、ベース層 4 に取り込まれた水素原子を消費し、炭素不純物の活性化率を向上させる。

【選択図】 図 1

図 1



- 1 半絶縁性 InP 基板
- 2 InP バッファ層
- 3 InGaAs コレクタ層
- 4 InGaAs ベース層
- 5 InP エミッタ層
- 6 InGaAs キャップ層

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

I n P 基板を用い、コレクタ層、ベース層、エミッタ層を含むヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハにおいて、前記ベース層が炭素を不純物として含む p 型の化合物半導体であり、前記エミッタ層が有機リン化合物を原料として成長した I n P、I n G a P もしくは I n A l P であることを特徴とするヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハ。

【請求項 2】

I n P 基板を用い、コレクタ層、ベース層、該ベース層に接する第一のエミッタ層、該第一のエミッタ層に接する第二のエミッタ層を含むヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハにおいて、前記ベース層が炭素を不純物として含む p 型の化合物半導体であり、前記第一のエミッタ層が有機リン化合物を原料として成長した厚さが 1 分子層以上の I n P、I n G a P もしくは I n A l P であることを特徴とするヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハ。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 において、前記有機リン化合物としてトリメチルリン、ジメチルリン、モノメチルリン、トリエチルリン、ジエチルリン、モノエチルリンのいずれか 1 種類以上を用いて成長したことを特徴とするヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハ。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載のヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハを成長するに際して、前記ベース層成長後に前記有機リン化合物を供給し、前記ベース層とエミッタ層との界面にリンの原子層を作製する工程を含むことを特徴とするヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載のヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハを成長するに際して、前記エミッタ層の成長中のキャリアガスの一部、もしくはすべてに窒素ガスを用いることを特徴とするヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハの製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 または請求項 5 に記載のエピタキシャルウエハの製造方法において、前記ベース層と前記第一のエミッタ層との界面のリンの原子層を作製する際のキャリアガスの一部、もしくはすべてに窒素ガスを用いることを特徴とするエピタキシャルウエハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光通信、無線通信、信号計測等に用いられるヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ヘテロバイポーラトランジスタ（以下 H B T と記す）はコレクタ層、ベース層、エミッタ層を含み、エミッタ層のバンドギャップをベース層より大きくすることを特徴とするトランジスタである。コレクタ層をアンドープあるいは n 型、ベース層を高濃度の p 型、エミッタ層をアンドープあるいは n 型とすることが一般的である。ベース層を p 型とした H B T においては、少数キャリアであるホールのベースからエミッタへの漏洩がバンドギャップの差により抑制されるため、高い利得が得られる。

H B T はエピタキシャル成長装置を用いて半導体基板上にコレクタ層、ベース層、エミッタ層を成長したエピタキシャルウエハを、微細加工技術を用いてエッチングを施して各層を露出させ、その上に電極を形成することにより作製される。

GaAs 基板を用いた HBT では、コレクタ層およびベース層に GaAs、エミッタ層に AlGaAs または InGaP を用いことが一般的である。

InP 基板を用いても HBT は作製でき、GaAs 基板を用いて作製した HBT よりも高速で動作するものが報告されている（非特許文献 1）。

InP 基板を用いた HBT 用エピタキシャルウエハの概略を図 1 に、HBT の概略を図 2 にそれぞれ記す。HBT 用エピタキシャルウエハには、各層の膜厚と不純物濃度について高い精度が要求されている。特にベース層は薄い膜とする必要があり、かつ p 型不純物を高濃度にドーピングし高い p 型キャリア濃度とすることが要求される。コレクタ層とベース層、およびベース層とエミッタ層の両界面には、組成および不純物濃度の急峻な変化が要求される。

10

【0003】

InP 基板を用いる場合には、コレクタ層およびベース層に InGaAs、エミッタ層に InP を用いことが一般的である。エミッタ層として InP よりさらにバンドギャップが大きい InGaP あるいは InAlP を用いることも可能である。エミッタ層の上の InGaAs キャップ層はエミッタ層とエミッタ電極との間の電気抵抗を小さくする目的で成長するものである。

近年、ベース層に GaAsSb を用いた HBT が報告された（非特許文献 2）。この報告では InP 基板を用い、コレクタ層、エミッタ層ともに InP を使用している。InP と GaAsSb とのバンドギャップの関係により、ベース層からエミッタ層への少数キャリアの漏洩は厳しく抑制されるために動作速度は極めて高い。

20

【0004】

化合物半導体からなるエピタキシャルウエハの製造方法の主なものとして、キャリアガスで希釈した有機金属と V 族水素化合物を原料とし、そのガス中で加熱した半導体基板を保持する有機金属気相成長法（MOCVD 法）と、高真空中に保持した容器の中で金属元素や V 族元素を分子線として基板に供給する分子線エピタキシー法（MBE 法）がある。MBE 法と比べ MOCVD 法が、大面積の基板を同時に複数成長できるなどの点で、量産性に優れている。特に InP などリンを含む化合物半導体の成長においては、リンの蒸気圧が高いために MBE 法の適用に困難さがあり、MOCVD 法が有利である。

【0005】

高濃度でドーピングできる p 型不純物として炭素が注目されている。IV 族元素である炭素は III-V 族化合物半導体の多くで V 族元素の位置に取り込まれてアクセプタとなる。炭素は、III 族元素の位置に取り込まれて p 型不純物として振舞う亜鉛と比べ、化合物半導体中での拡散係数が小さいため、固相内での拡散による不純物濃度プロファイルの劣化が小さい。また、MOCVD 法において炭素の原料ガスとして多く用いられる四臭化炭素などのハロゲン化炭素は、エピタキシャル装置の配管や反応容器の壁に吸着することがなく、ガスの切り替えにより急峻な不純物プロファイルを持つエピタキシャルウエハを得ることができる。

30

【0006】

炭素を p 型不純物として用いた場合、p 型キャリア濃度が炭素の濃度と一致せずに炭素の一部が不活性となる場合があるという問題がある。この現象は InGaAs に炭素をドーピングした際に顕著に現れ、90% 以上の炭素が不活性となることが報告されている（非特許文献 3）。また GaAsSb に炭素をドーピングした場合においても、炭素の一部の不活性化が確認されている（非特許文献 4）。炭素の一部が不活性となる理由は、エピタキシャル成長時に炭素の取り込みと同時に、V 族原料である水素化合物やキャリアガスである水素ガスの熱分解により生じる水素原子が化合物半導体中に取り込まれるためである。この水素原子が炭素に電子を供給するために炭素がアクセプタとして機能せず、p 型キャリア濃度が炭素濃度より小さくなる。

40

【0007】

炭素をドーピングした p 型の化合物半導体を窒素雰囲気中など水素が存在しない雰囲気中でアニールすることにより、半導体中の水素原子を取り除くことができる。しかしながら、H

50

B T用のエピタキシャルウエハにおいてはベース層がエミッタ層で覆われており、アンドープあるいはn型の化合物半導体中での水素原子の拡散は極めて遅いことより、エピタキシャルウエハを窒素雰囲気中でアニールすることによってはベース層に取り込まれた水素原子を取り除くことはできない。

エピタキシャル成長装置内で、ベース層成長後に水素ガスやV族水素化物が存在しない雰囲気を作ることは可能である。しかしながら、引き続くエミッタ層の成長においてV族原料である水素化物やキャリアガスである水素ガスの熱分解により水素原子が供給されるため、ベース層内に水素原子が再度拡散し、炭素を不活性化する。

【0008】

以上説明したように、ベース層への水素原子の取り込みを少なくすることは困難である。従来手法においては、水素原子の供給源となるV族水素化物の供給量を可能な限り減らす、エピタキシャル成長温度や反応容器内圧力を最適化する、等して、水素原子の取り込み量の低減を図っているが、成長後のエピタキシャルウエハには多くの水素が残存しているのが実情である。

従来の手法において作製したInPを基板とするHBT用エピタキシャルウエハにおいては、炭素不純物の多くが水素原子により不活性化されている。必要とするp型キャリア濃度を得るためには過剰の炭素をドーピングしなくてはならず、過剰の炭素による結晶性の劣化が危惧される。

また、HBT作製のためにエピタキシャルウエハを加工する過程でベース層が露出するため、取り込まれた水素原子の一部が脱離し、その結果としてp型キャリア濃度が変化する。このような副次的な反応は制御が困難であり、HBTの製品の均一性に悪影響がある。

【0009】

前述の非特許文献1および非特許文献3では、微細加工の途中においてベース層が一部露出した状態で、窒素ガス雰囲気中で高温のアニールを行って水素原子を脱離させ、炭素の不活性化の影響を低減している。この手法においては、エミッタ層の直下のベース層内の水素原子は、ベース層に沿って基板と水平方向に拡散した後に露出したベース層の表面から脱離する。このように拡散する距離が長くなり、その距離も場所により異なるため、アニール後の水素原子の分布を均一にすることは困難である。またこの手法は、工程数を増やすと共に、微細にエッチング加工した面に熱ダメージを与える恐れがある。

すべての工程を経て、高速動作するデバイスとしてHBTを完成させた後の信頼性にも問題がある。使用する間に水素原子の一部が徐々に脱離していくためである。水素原子の脱離に伴いp型キャリア濃度が徐々に変化するることによるデバイス特性の変化、および電極などが水素化されることによる特性の変化が危惧されている。

【0010】

【非特許文献1】 K.Kurishima, et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) p. 1353

【非特許文献2】 M.W.Dvorak, et al., IEEE Elec. Dev. Lett. Vol. 22 (2001) p. 361

【非特許文献3】 N.Watanabe, et al., J. Cryst. Growth Vol. 195 (1998) p. 48

【非特許文献4】 小田、他、第63回応用物理学関係連合講演会 26a-YD-10 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

通信需要の増加による光通信速度の高速化、無線通信で使用される周波数の高周波化などにより、高速で動作する電子デバイスが求められており、HBTが有望視されている。また、InP基板を用いたHBTはGaAs基板を用いたものより高速で動作する。

InP基板を用いたHBTでは、ベース層として炭素をドーピングしたInGaAsやGaAsSbを用いている。MOCVD法によりHBT用エピタキシャルウエハを作製する場合においては、エピタキシャル成長中に炭素の一部が水素原子により不活性化される問題がある。水素原子による不活性化によりp型キャリア濃度が減少するのみならず、デバイスの均一性や安定性の確保も困難となっている。

10

20

30

40

50

【0012】

従来の手法による水素原子による炭素不活性化の低減が限界を迎えている現状において、量産性の優れたMOCVD法により水素原子の取り込み量の少ないHBT用エピタキシャルウエハを提供することが本発明の目的である。

本発明のエピタキシャルウエハを使用することにより、より高品質なHBTを作製することが可能となる。本発明のエピタキシャルウエハの製造方法を用いることにより、水素の取り込み量の少ないエピタキシャルウエハを得ることができる。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために、本発明は特許請求の範囲に記載のような構成とするものである。すなわち、

請求項1に記載のように、InP基板を用い、コレクタ層、ベース層、エミッタ層を含むヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハにおいて、前記ベース層が炭素を不純物として含むp型の化合物半導体であり、前記エミッタ層が有機リン化合物を原料として成長したInP、InGaPもしくはInAlPであることを特徴とするヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハとするものである。

【0014】

また、請求項2に記載のように、InP基板を用い、コレクタ層、ベース層、該ベース層に接する第一のエミッタ層、該第一のエミッタ層に接する第二のエミッタ層を含むヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハにおいて、前記ベース層が炭素を不純物として含むp型の化合物半導体であり、前記第一のエミッタ層が有機リン化合物を原料として成長した厚さが1分子層以上のInP、InGaPもしくはInAlPであるヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハとするものである。

【0015】

また、請求項3に記載のように、請求項1または請求項2において、前記有機リン化合物としてトリメチルリン、ジメチルリン、モノメチルリン、トリエチルリン、ジエチルリン、モノエチルリンのいずれか1種類以上を用いて成長したヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハとするものである。

【0016】

また、請求項4に記載のように、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハを成長するに際して、前記ベース層成長後に前記有機リン化合物を供給し、前記ベース層とエミッタ層との界面にリンの原子層を作製する工程を含むヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハの製造方法とするものである。

【0017】

また、請求項5に記載のように、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハを成長するに際して、前記エミッタ層の成長中のキャリアガスの一部、もしくはすべてに窒素ガスを用いるヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハの製造方法とするものである。

【0018】

また、請求項6に記載のように、請求項4または請求項5に記載のエピタキシャルウエハの製造方法において、前記ベース層と前記第一のエミッタ層との界面のリンの原子層を作製する際のキャリアガスの一部、もしくはすべてに窒素ガスを用いるヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハの製造方法とするものである。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、ベース層へp型不純物として添加した炭素の活性化率の高いエピタキシャルウエハを提供することが可能になった。このエピタキシャルウエハを用いることにより動作特性に優れたヘテロバイポーラトランジスタを実現することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

図1にHBT（ヘテロバイポーラトランジスタ）用エピタキシャルウエハの断面の概略を示し、図2にInP基板を用いたヘテロバイポーラトランジスタの断面の概略構造を示す。図1、2において、1は半絶縁性InP基板、2はInPバッファ層、3はInGaAsコレクタ層、4はInGaAsベース層、5はInPエミッタ層、6はInGaAsキャップ層、7はコレクタ電極、8はベース電極、9はエミッタ電極を表す。

【0021】

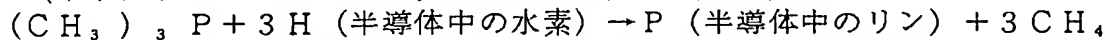
InP基板を用いたHBTエピタキシャルウエハの成長中に炭素ドーブしたベース層より水素原子を脱離することができれば、水素原子による炭素不純物の不活性化の少ないエピタキシャルウエハが実現する。本発明では、エミッタ層すべてのエピタキシャル成長を、あるいはエミッタ層のうちベース層に近接する部分を第一のエミッタ層とし、そのエピタキシャル成長を、有機リン化合物という水素原子の供給が少ない原料で行うことにより、水素原子濃度の大幅な低減を実現した。

【0022】

有機リン化合物を使用する効果は、窒素ガス雰囲気中でのアニールなど、水素原子が存在しない雰囲気での処理よりも強い水素原子の脱離効果を持つ。この現象は（化1）式に例示するような反応によって、有機リン化合物の半導体表面での分解によって半導体中の水素原子が消費されることにより発現しており、本発明により発見された現象である。

【0023】

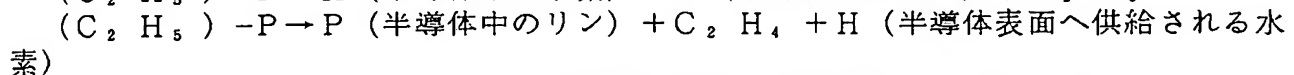
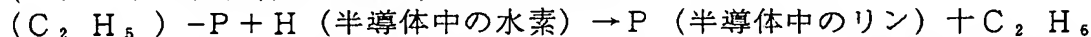
（トリメチルリンの半導体表面での分解）…（化1）式



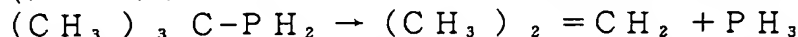
有機リン化合物の分解により半導体中の水素が消費される効果は、アルキル基の数が多いほど強い。また、エチル基の効果は（化2）式に示す複数の反応が生じるため、メチル基より弱い。毒性が弱いMOCVD原料として注目されているターシャリブチルフォスフィン（TBP）はエピタキシャル成長時の半導体基板温度より低い温度で、（化3）式に示す分解をし、基板表面へアルキル基を供給しないため、半導体中の水素を消費される効果は無かった。

【0024】

（エチルリン化合物の半導体表面での分解）…（化2）式



（ターシャリブチルフォスフィンの半導体近傍での熱分解）…（化3）式



アンドープあるいはn型の半導体中では水素原子の拡散が遅いため、有機リン化合物を用いて成長する第一のエミッタ層の厚さは小さくても、その後のエピタキシャル成長において供給される水素化物からの水素原子のベース層への拡散は少ない。

【0025】

有機リン化合物の分解に必要な水素原子は、半導体中からだけではなく、水素キャリアガスからも供給され得る。前述した有機リン化合物による半導体中の水素原子の離脱の効果を強くするためには、キャリアガスの一部あるいはすべてを窒素ガスで置き換えることが有効であることを発見した。

ベース層の厚さ、キャリア濃度、結晶性がHBTの特性を決定する主因である。本発明ではベース層のエピタキシャル成長条件を従来手法によるものから変更する必要はない。そのため、従来手法で得られた最適な結晶性を持つベース層を容易に再現できる。エミッタ層に有機リン化合物を起源とする炭素が混入することが危惧されたが、エミッタ層中の炭素濃度は2次イオン質量分析の測定限界以下であった。

【実施例】

【0026】

本発明のHBT用エピタキシャルウエハはMOCVD法によるエピタキシャル成長装置

を用いて作製した。III族元素であるAl、Ga、Inの原料として、トリメチルアルミニウム、トリメチルガリウム、トリメチルインジウムをそれぞれ用いた。Asの原料としてはアルシンを、Sbの原料としてはトリメチルアンチモンを用いた。

本発明の特徴であるリンの原料として、各種の有機リン化合物およびフォスフィンを用いた。

キャリアガスとしては水素ガスおよび窒素ガスを用いた。

ベース層をp型とするための不純物として炭素を用い、その原料として四臭化炭素を用いた。以下に示す<実施例1～12>では、コレクタ層とエミッタ層は、特記しない限りはアンドープとした。n型コレクタ層、n型エミッタ層を成長する際にはn型不純物としてSiを用い、その原料としてジシランを用いた。

基板として、(001)面の半絶縁性InPを用いた。

【0027】

ベース層中の炭素濃度および水素濃度は、エピタキシャルウエハ成長後に室温において、InP、InGaPあるいはInAlPからなるエミッタ層をエッチングにより除去し、ベース層を露出させた後、p型キャリア濃度を電氣的に測定することにより求めた。エッチング後に窒素ガス雰囲気中において500℃でアニールして水素を脱離させ、窒素雰囲気中で室温に冷ましてから測定したp型キャリア濃度を炭素濃度とし、前記炭素濃度よりエッチング直後に測定したp型キャリア濃度を差し引いたものを水素濃度とした。いくつかの試料において2次イオン質量分析を行い、電氣的測定によって求められる炭素および水素濃度と2次イオン質量分析により求められる炭素および水素濃度とが一致することを確認した。

【0028】

以下の実施例では、エッチング直後のp型キャリア濃度と、炭素濃度の比率を活性化率として表した。活性化率が大きいほど、エピタキシャル成長後のベース層の炭素が電氣的に活性であること、すなわち水素原子の取り込みが少ないことを意味する。

本発明によるHBT用エピタキシャルウエハの概略は図1に示したものと同様である。ベース層に接するエミッタ層を、有機リン化合物を用いてエピタキシャル成長することに本発明の特徴がある。

InP、InGaPあるいはInAlPからなるエミッタ層のエッチングを容易にし、ベース層の炭素および水素濃度の測定を容易にするため、以下の実施例ではInGaAsキャップ層を含まないエピタキシャルウエハも用いた。キャップ層の有無は、ベース層の炭素および水素濃度に影響を与えないことは2次イオン質量分析により確認した。

【0029】

<実施例1>

200nmのInGaAsコレクタ層、50nmのInGaAsベース層、50nmのInPエミッタ層、70nmのInGaAsキャップ層をInP基板上に成長温度450℃にてエピタキシャル成長させた。

InPエミッタ層のリン原料としてトリメチルリンを用いた。比較のため、従来手法であるフォスフィンをリン原料として用いてInPエミッタ層を成長したものも作製した。電氣的特性と併せ、2次イオン質量分析も行った。

図4に従来手法によって作製されたエピタキシャルウエハの炭素および水素の深さ方向の濃度分布を、図3に本発明のエピタキシャルウエハの炭素および水素の深さ方向の濃度分布を示す。図4と図3の比較から明らかなように、本発明によりベース層の水素濃度が大幅に減少している。また、InPエミッタ層には炭素の混入が観測されていない。

電気測定により得られた値は、従来手法において炭素濃度 $7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、活性化率7%、本発明では炭素濃度 $7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、活性化率95%であった。これは、従来手法において水素濃度 $6.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、本発明では水素濃度 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に相当し、水素濃度は25分の1と大幅に減少していることを示している。

本発明により、大幅な水素濃度の減少が実現していることに併せ、特定高圧ガスであり

取扱に危険を伴うフォスフィンを使用せずにHBT用エピタキシャルウエハを作製することが可能となった。

【0030】

＜実施例2＞

実施例1と同じ構造を400℃で成長した。従来手法においては炭素濃度 $7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、活性化率7%、本発明では炭素濃度 $7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、活性化率90%であった。実施例1より活性化率が小さいのは、成長温度が低い分メチル基の分解速度が遅く、水素の脱離が少なくなったためと考えられる。メチル基の分解の遅さによりエミッタ層に炭素が混入することが危惧されたが、2次イオン質量分析においてはInPエミッタ層に炭素の混入が観測されなかった。

10

【0031】

＜実施例3＞

200nmのInGaAsコレクタ層、50nmのInGaAsベース層、100nmのInPエミッタ層をInP基板上に、成長温度450℃にてエピタキシャル成長させた。100nmのエミッタ層をベース層に接する第一のエミッタ層と、第一のエミッタ層に接する第二のエミッタ層とに分け、合計が100nmとなるように成長を行った。第一のエミッタ層のリンの原料としてトリメチルリンを、第二のエミッタ層のリンの原料としてフォスフィンを用いた。

すべてのウエハにおいてベース層の炭素濃度は $7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とした。第一のエミッタ層の厚さ、0.5nm、1nm、2nm、5nm、10nm、20nm、50nmのウエハに対し、活性化率は45%、60%、80%、85%、90%、95%、95%であった。トリメチルリンを原料として成長したInP層が極めて薄いものであっても、水素原子を脱離する効果は高い。また、10～20nm以上の厚さがあれば、第二のエミッタ成長時にフォスフィンから供給される水素原子の再拡散は完全に阻止できる。

20

【0032】

＜実施例4＞

実施例3に示した構造の作製にあたって、ベース層の成長後にトリメチルリンを供給し、表面をリンで覆い、ベース層とエミッタ層の界面のリン原子層の原料をトリメチルリンとする構造を作製した。界面のリン原子層の形成後にトリメチルインジウムとフォスフィンを供給した。この構造は実施例3において、第一のエミッタ層の厚さが1分子層であることに相当する。

トリメチルリンを原料としたInP層が1分子層であっても、界面形成中のメチル基による水素脱離効果が働き、活性化率は22%が得られた。この値は、従来手法による7%と比較すると大きな値である。

30

【0033】

＜実施例5＞

200nmのInPコレクタ層、50nmのGaAsSbベース層、100nmのInPエミッタ層をInP基板上に、成長温度450℃にてエピタキシャル成長させた。100nmのエミッタ層をベース層に接する第一のエミッタ層と、第一のエミッタ層に接する第二のエミッタ層とに分け、合計が100nmとなるように成長を行った。第一のエミッタ層のリンの原料としてトリメチルリンを、第二のエミッタ層のリンの原料としてフォスフィンを用いた。InPコレクタ層のリンの原料としてフォスフィンを用いた。

すべてのウエハにおいてベース層の炭素濃度は $8.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とした。第一のエミッタ層を持たない従来手法においては、活性化率は60%であった。InGaAsをベース層として用いる場合より、GaAsSbを用いる場合のほうが、従来手法によっても水素原子の影響は小さい。

第一のエミッタ層の厚さ、0.5nm、1nm、2nm、5nm、10nm、20nm、50nmのウエハに対し、活性化率は70%、75%、82%、87%、92%、96%、96%であった。トリメチルリンを原料として成長したInP層が極めて薄いものであっても、水素原子を脱離する効果は高い。また、10～20nm以上の厚さがあれば、

40

50

第二のエミッタ成長時にフォスフィンから供給される水素原子の再拡散は完全に阻止できる。

なお、InPエミッタ層すべてを、トリメチルリンを原料として成長した場合にも96%の活性化率が得られた。

InPコレクタ層を、トリメチルリンを原料として成長することも可能であった。リンの原料を全てトリメチルリンとすることにより、特定高压ガスであるフォスフィンの使用を回避することができる。

本実施例で示したとおり、本発明はGaAsSbをベース層として用いるHBT用エピタキシャルウエハに対しても有効である。

【0034】

10

＜実施例6＞

200nmのInGaAsコレクタ層、50nmのInGaAsベース層、100nmのInPエミッタ層をInP基板上に、成長温度450℃にてエピタキシャル成長させた。InPエミッタ層のリンの原料としてさまざまな有機リン化合物を用いた。すべてのウエハにおいてベース層の炭素濃度は $7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とした。従来手法であるフォスフィンを用いた場合には活性化率は7%であった。

トリメチルリンを用いた場合には、実施例1に示したように95%の活性化率が得られた。ジメチルリンでは85%、モノメチルリンでは65%の活性化率となった。

エチル基を持つ有機リン化合物も試みた。トリエチルリンで40%、ジエチルリンで18%、モノエチルリンで12%の活性化率となった。

20

なお、ターシャリブチルフォスフィンを用いた場合には、従来手法であるフォスフィンを用いた場合と差はなく、活性化率は7%であった。

【0035】

＜実施例7＞

実施例6に示した構造のInPエミッタ層成長時のキャリアガスを水素ガスに換えて窒素ガスとした。

InPエミッタ層のリンの原料としてさまざまな有機リン化合物を用いた。すべてのウエハにおいてベース層の炭素濃度は $7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とした。従来手法であるフォスフィンを用いた場合には活性化率は9%と、水素ガスをキャリアとした場合からわずかに向上した。

30

トリメチルリンを用いた場合には98%の活性化率が得られ、水素濃度は水素キャリアを用いた場合と比べ、さらに半分以下となった。ジメチルリンでは92%、モノメチルリンでは80%の活性化率となった。

エチル基を持つ有機リン化合物も試みた。トリエチルリンで55%、ジエチルリンで25%、モノエチルリンで18%の活性化率となった。

なお、ターシャリブチルフォスフィンを用いた場合には、従来手法であるフォスフィンを用いた場合と差はなく、活性化率は9%であった。

窒素ガスをキャリアとして用いた場合においても、本実施例に示したすべての試料においてエミッタ層中の炭素濃度は2次イオン質量分析による検出限界以下であった。

【0036】

40

＜実施例8＞

実施例7に示したキャリアガスを水素と窒素の混合ガスとし、キャリアガスの効果を確認した。

窒素の割合を0%（水素のみ）、25%、50%、75%、100%とし、実施例6に記載した構造のInPエミッタ層を、トリメチルリンを用いて成長した場合、活性化率はそれぞれ95%、95%、97%、97%、98%となった。

モノメチルリンを用いて成長した場合、活性化率は65%、68%、75%、77%、80%となった。

キャリアガスの一部を窒素とすることによっても、活性化率を高くすることができる。また、キャリアガスにおける窒素の割合が大きいほど、高い活性化率が得られる。

50

【0037】

＜実施例9＞

実施例4に示したベース層とエミッタ層の界面をトリメチルリンで作製する方法において、トリメチルリン供給時のみ、キャリアガスとして窒素ガスを用いた。これにより活性化率が22%より30%に向上した。

【0038】

＜実施例10＞

実施例1から実施例9において、InPエミッタ層をInGaPエミッタ層(III族元素に占めるGaの割合が5%、10%、20%)とした。エミッタ層をInPより大きなバンドギャップを持つInGaPとすることにより、ベース層とのバンドギャップ差が大きくなり、HBTの特性が向上することが期待できる。

ベース層は実施例1から9と同一のため、ベース層中の炭素不純物濃度には変化がなかった。また炭素不純物の活性化率も実施例1から実施例9とほぼ同じ値であった。

【0039】

＜実施例11＞

実施例1から実施例9において、InPエミッタ層をInAlPエミッタ層(III族元素に占めるAlの割合が5%、10%、20%)とした。エミッタ層をInPより大きなバンドギャップを持つInAlPとすることにより、ベース層とのバンドギャップ差が大きくなり、HBTの特性が向上することが期待できる。

ベース層は実施例1から実施例9と同一のため、ベース層中の炭素不純物濃度には変化がなかった。また炭素不純物の活性化率も実施例1から実施例9とほぼ同じ値であった。

【0040】

＜実施例12＞

実施例1から実施例11において、コレクタ層およびエミッタ層の成長時にジシランを供給し、 $5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の濃度のn型とした。ベース層中の炭素濃度に変化は無く、炭素不純物の活性化率は実施例1から実施例11に示したものと同等であった。

本発明の実施例1から実施例12によれば、ベース層へp型不純物として添加した炭素の活性化率の高いエピタキシャルウエハを提供することが可能となる。このエピタキシャルウエハを用いることにより動作特性に優れたヘテロバイポーラトランジスタの作製が可能となる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明の実施の形態で例示したヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハの断面の概略図。

【図2】本発明の実施の形態で例示したInP基板を用いたヘテロバイポーラトランジスタの断面の概略図。

【図3】2次イオン質量分析法によって測定した、本発明によるヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハの炭素および水素濃度分布を示す図。

【図4】2次イオン質量分析法によって測定した、従来手法によるヘテロバイポーラトランジスタ用エピタキシャルウエハの炭素および水素濃度分布を示す図。

【符号の説明】

【0042】

- 1 半絶縁性InP基板
- 2 InPバッファ層
- 3 InGaAsコレクタ層
- 4 InGaAsベース層
- 5 InPエミッタ層
- 6 InGaAsキャップ層
- 7 コレクタ電極
- 8 ベース電極

10

20

30

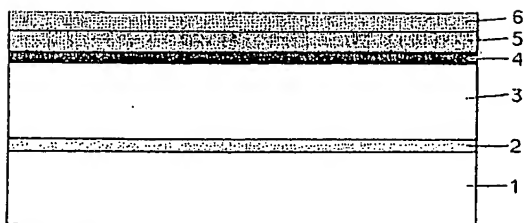
40

50

9 エミッタ電極

【図 1】

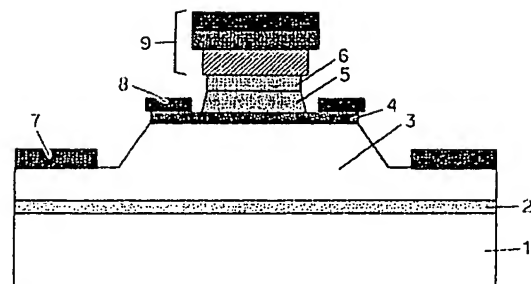
図 1



- 1 半絶縁性 InP 基板
- 2 InP バッファ層
- 3 InGaAs コレクタ層
- 4 InGaAs ベース層
- 5 InP エミッタ層
- 6 InGaAs キャップ層

【図 2】

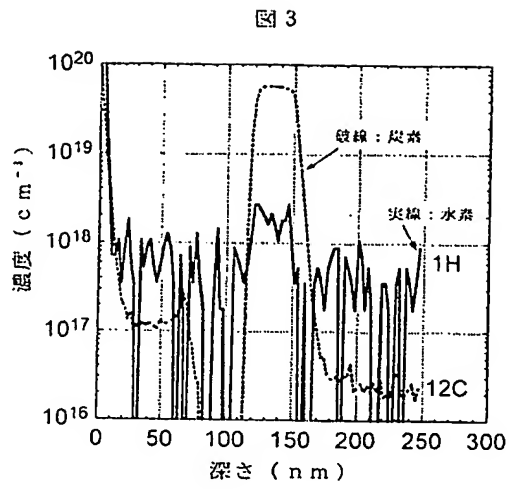
図 2



- 1 半絶縁性 InP 基板
- 2 InP バッファ層
- 3 InGaAs コレクタ層
- 4 InGaAs ベース層
- 5 InP エミッタ層
- 6 InGaAs キャップ層
- 7 コレクタ電極
- 8 ベース電極
- 9 エミッタ電極

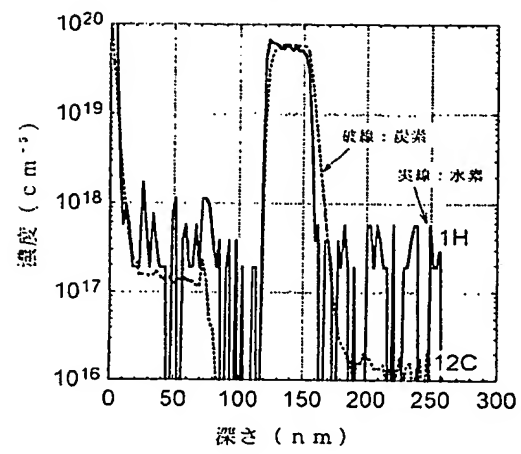
BEST AVAILABLE COPY

【図 3】



【図 4】

図 4



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F003 AP00 BB01 BE90 BF06 BG06 BM03 BP31

5F045 AA03 AB12 AB17 AC08 AC15 AD08 AF04 BB04 CA02